

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

C 07 b, 29/00

C 07 c, 149/40; C 07 d, 5/44;

C 07 d, 63/24; C 08 f, 45/58;

C 09 d, 7/12

52

Deutsche Kl.:

12 o, 27

12 o, 21; 12 q, 24; 12 q, 26;

39 b4, 45/58; 22 g, 7/12

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 123 383

Aktenzeichen: P 21 23 383.0

Anmeldetag: 12. Mai 1971

Offenlegungstag: 2. Dezember 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

14. Mai 1970

13. August 1970

33

Land:

Schweiz

31

Aktenzeichen:

7198-70

12174-70

54

Bezeichnung:

Derivate der α -Cyanacrylsäure, deren Herstellung und Verwendung als Stabilisatoren für organische Materialien

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

Sandoz AG, Basel (Schweiz)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Schalk, W., Dr.; Wirth, P., Dipl.-Ing.;
Dannenberg, G. E. M., Dipl.-Ing.; Schmied-Kowarzik, V., Dr.;
Weinhold, P., Dr.; Gudel, D., Dr.; Patentanwälte, 6000 Frankfurt

72

Als Erfinder benannt:

Avar, Lajos, Dr., Binningen; Hofer, Kurt, Münchenstein (Schweiz)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960):

DT 2123 383

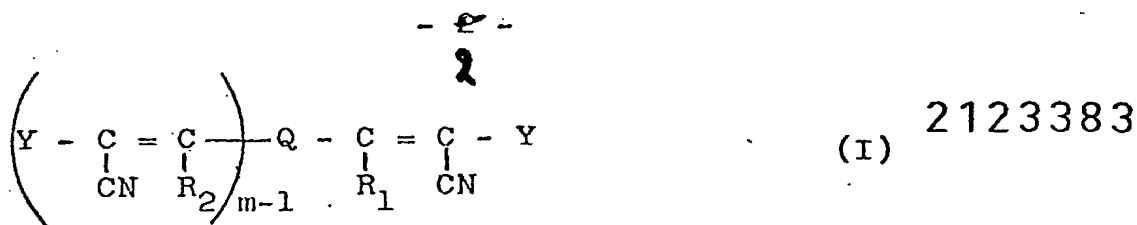
Patentanwälte
Dr. W. Schöhl, Dr.-Ing. P. Wirth
Dipl.-Ing. H. Langenberg
Dr. F. G. K. Krenn
Dr. P. W. Müller, Dr. C. Güdel
6 Frankfurt/M., Gr. Eschenheimer Str. 39

Case 1.50-3165/92

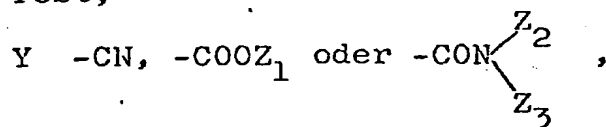
Zweck der Erfindung ist die Erschliessung von neuen, einen oder zwei Cyanacrylsäurereste enthaltenden Verbindungen, welche das UV-Licht absorbieren und lichtempfindliche organische Materialien, insbesondere Kunststoffe, gegen die schädliche Wirkung von UV-Strahlen zu schützen vermögen.

109849 / 2032

BAD ORIGINAL



worin Q den Diphenylsulfid-, den Diphenylensulfid- oder den Diphenylenoxid-Rest bedeutet, welcher, wenn m für die Zahl 1 steht, höchstens zweimal durch Halogenatome und/oder Alkyl- oder Alkoxyreste substituiert sein kann, die Reste R₁ und R₂ unabhängig voneinander einen Alkyl- oder Alkenylrest,

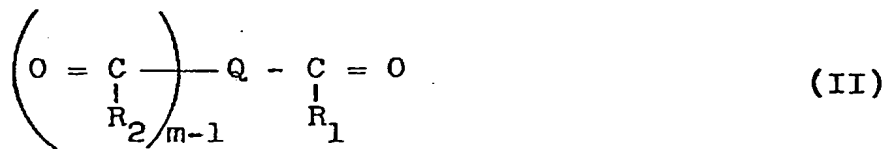


Z₁ einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest,

Z₂ und Z₃ entweder miteinander verbunden zusammen mit dem N-Atom einen heterocyclischen Ring oder unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen der für Z₁ definierten Reste bedeuten

und m für die Zahl 1 oder 2 steht.

Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol einer Verbindung der Formel



mit m Mol einer Verbindung der Formel



109849/2032

BAD ORIGINAL

unter Wasserabspaltung kondensiert.

2123383

Beispiele für Q sind die Reste von Diphenylsulfid, Diphenylensulfid (Dibenzothiophen) und Diphenylenoxid (Dibenzofuran), welche unsubstituiert sind, wenn m die Zahl 2 bedeutet und in den übrigen Fällen im einen Benzolring auch ein- oder zweimal substituiert sein können, wobei als Substituenten beispielsweise in Frage kommen: Methyl, Aethyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Amyl, 2,2-Dimethylpropyl, Octyl, Dodecyl, 1,1,3,3-Tetramethyl-butyl, Methoxy, Aethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Hexyloxy, Dodexyloxy, 2-Aethyl-hexyloxy und Halogen wie Brom und vorzugsweise Chlor.

Beispiele für die Reste R_1 und R_2 in der obigen Formel (I) sind: Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl, Isobutyl, Amyl, 2,2-Dimethylpropyl, Octyl, Dodecyl, Vinyl, Allyl, Dimethylvinyl und 8-Heptadecenyl. Bevorzugt sind die Alkylreste, welche höchstens 4 Kohlenstoffatome enthalten.

Die oben genannten gesättigten Alkylreste sind auch Beispiele für die Reste Z_1 , Z_2 und Z_3 . Die letzteren können ausserdem beispielsweise auch folgende Bedeutungen haben: Isopropyl, tert.-Butyl, 2,6,8-Trimethyl-4-nonyl, 2-Aethyl-hexyl, 2,4,6,8-Tetramethyl-nonyl, Cycloper-tyl, Cyclohexyl, 2-Cyclohexyläthyl, 4-Methylcyclohexyl, 2,5-, 2,6-, 3,4- und 3,5-Dimethyl-cyclo-hexyl, Cycloheptyl, Cyclododecyl, Phenyl, 2-, 3- oder 4-Methyl-phenyl, Dimethyl-phenyl (Isomerengemisch), p-tert.-Butylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Chlorphenyl und Dichlorphenyl (Isomerengenisch).

Beispiele für jene Fälle, in welchen die Reste Z_2 und Z_3 miteinander verbunden sind und zusammen mit dem N-Atom einen heterocyclischen Ring bilden, sind in folgender Tabelle 1 aufgezählt:

T a b e l l e 1

heterocyclischer Ring durch Verbindung von Z_2 und Z_3 im Rest $-N \begin{matrix} \nearrow Z_2 \\ \searrow Z_3 \end{matrix}$	Entsprechende Formel von Rest Y
Pyrrolidino Piperidino Hexamethylenimino Morpholino	$-CON \begin{array}{c} \text{---} \text{Cyclopentane} \end{array}$ $-CON \begin{array}{c} \text{---} \text{Cyclohexane} \end{array}$ $-CON \begin{array}{c} \text{---} \text{Cycloheptane} \end{array}$ $-CON \begin{array}{c} \text{---} \text{Cyclooctane} \end{array}$

Es ist vorteilhaft, die Reste Z_1 , Z_2 und Z_3 so auszuwählen, dass die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in diesen Resten, in den Resten R_1 und R_2 und in gegebenenfalls vorhandenen Substituenten an Q höchstens 20 beträgt.

Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (II) sind bekannt oder können nach Analogieverfahren hergestellt werden. Man geht dabei von Diphenylsulfiden, Dibenzthiophenen oder Dibenzofuranen aus, welche unsubstituiert oder in einem Benzolring durch Halogenatome und/oder Alkyl- oder Alkoxyreste substituiert sind. Man setzt diese Verbindungen mit Halogeniden oder Anhydriden von gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren nach der Methode von Friedel-Crafts um.

Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (III) handelt es sich um Cyanessigsäurederivate wie Cyanacetonitril (Malononitril) Cyanessigester und Cyanacetamide, welche leicht zugänglich sind.

Beim oben erwähnten Herstellungsverfahren handelt es sich grundsätzlich um eine Aldolkondensation, bei welcher, unter Abspaltung von Wasser, ein Keton mit einer aktivierten Methylengruppe reagiert. Die Umsetzung wird, bedingt durch die Konstitution der Ausgangsstoffe, als "Knoevenagel-Kondensation" bezeichnet. Man kann nach der ursprünglichen Vorschrift von Knoevenagel oder nach neueren Modifikationen, z.B. nach Doebner, kondensieren. Im vorliegenden Fall hat sich die Modifikation nach Cope besonders bewährt. Die Reaktionsbedingungen sind in der Literatur genau beschrieben, vergl. beispielsweise :

109849/2032

BAD ORIGINAL

- E. Knoevenagel, Ber. 31, 2596 (1898)
O. Doebner, Ber. 33, 2140 (1900)
J.R. Johnson in Organic Reactions I pp. 226, 233 (New York 1942)
L.F. Fieser und M. Fieser, Organic Chemistry, 3. Ausgabe,
p. 692 (New York 1956)
H.B. Watson, Ann. Repts. on Progress Chem., Chem. Soc.
(London) 36, 210 (1939)
US-Patentschrift 2 623 060
Baliak, Ganapathy, J. Indian Chem. Soc. 32, 333-8 (1955)
A.C. Cope, J. Am. Chem. Soc. 59, 2327-30 (1937)
Cuong Luu Duc, J. Alary und A. Boucherle, Chimie Thérapeutique
4, 271-275 (1969).

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der neuen Cyanacrylsäurederivate der Formel (I) als UV-Absorber. Zu diesem Zweck werden die neuen Verbindungen in lichtempfindliche Substanzen eingearbeitet oder als Schutzschicht auf die zu schützenden Substanzen aufgetragen. Durch die Absorption der schädlichen Ultraviolett-Strahlen bewahren die so eingesetzten neuen Verbindungen die lichtempfindlichen Substanzen vor Zerstörung.

Die neuen Verbindungen können beispielsweise in Sonnenschutzmittel eingearbeitet werden zur Absorption des Erythem erzeugenden kurzwelligen UV-Lichtes. Zahlreicher als in der Medizin und der Kosmetik sind die Anwendungsmöglichkeiten im Kunststoffsektor. Die Verwendung kommt beispielsweise bei folgenden Kunst-

109849/2032

stoffen in Frage :

Celluloseacetat, Celluloseacetobutyrat, Polyäthylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyvinylchlorid-acetat, Polyamide, Polystyrol, Aethylcellulose, Cellulosenitrat, Polyvinylalkohol, Silikonkautschuk, Cellulosepropionat, Melamin-Formaldehyd-Harze, Harnstoff-Formaldehyd-Harze, Allylgiessharze, Polymethylmethacrylat, Polyester und Polyacrylnitril.

Es können auch Naturstoffe vor UV-Licht geschützt werden, wie beispielsweise Kautschuk, Cellulose, Wolle und Seide. Die zu schützenden Stoffe können in Form von Platten, Stäben, Ueberzügen, Folien, Filmen, Bändern, Fasern, Granulaten, Pulvern und in anderen Bearbeitungsformen oder als Lösungen, Emulsionen oder Dispersionen vorliegen. Die Einverbleibung bzw. die Beschichtung der zu schützenden Materialien erfolgt nach an sich bekannten Methoden. Ein besonders wichtiges Anwendungsverfahren besteht in der innigen Vermischung eines Kunststoffes, beispielsweise von Polypropylen in Granulatform mit den neuen Verbindungen, z.B. in einem Knetter, und im sich anschliessenden Extrudieren. Man erhält auf diese Art eine sehr homogene Vermischung, was für einen guten Schutz wichtig ist. Beim Extrudieren erhält man beispielsweise Folien, Schläuche oder Fäden. Letztere können zu Textilien verwoben werden. Bei dieser Arbeitsweise wird der UV-Absorber vor der Verarbeitung zu einem Textilmaterial mit dem Polypropylen vermischt. Man kann jedoch auch Textilfäden und Textilgewebe mit den neuen UV-Absorbern behandeln, beispiels-

109849/2032

BAD ORIGINAL

weise in einer wässrigen Flotte, welche eine feinstdispargierte Verbindung der Formel (I) enthält. Für dieses Verfahren eignen sich Textilien aus Polyäthylenterephthalat und Celluloseacetat.

Kunststoffe müssen nicht unbedingt fertig polymerisiert bzw. kondensiert sein bevor die Vermischung mit den neuen Verbindungen erfolgt. Man kann auch Monomere oder Vorpolymerisate bzw. Vorkondensate mit den neuen UV-Absorbern vermischen und erst nachher den Kunststoff in die endgültige Form überführen durch Kondensieren oder Polymerisieren. Bei dieser Arbeitsweise ist es möglich, dass gewisse Vertreter der allgemeinen Formel (I) beim Ueberführen des Kunststoffes in den Endzustand mit diesem chemisch verbunden werden. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn R_1 und/oder R_2 in der Formel (I) Alkenyl bedeutet und vor der Endpolymerisation einem Polyacrylnitril, Polymethylmethacrylat, Polystyrol oder Polypropylen beigemischt wird. Ein anderes Beispiel für die chemische Verknüpfung eines UV-Absorbers mit einem Kunststoff ist die Vermischung einer Verbindung der Formel (I), in welcher Y den Rest $-COOZ_1$ bedeutet, mit einem Polyester vorkondensat aus Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und Äthylenglykol im molaren Verhältnis 3:7:10. Bei der Schlusskondensation in Gegenwart von Umesterungskatalysatoren erhält man ein Polyesterharz, in welches eine Verbindung der Formel (I) einkondensiert ist.

Die neuen UV-Absorber können nicht nur verwendet werden um klare Filme, Kunststoffe und dergleichen zu stabilisieren, sie kön-

109849/2032

BAD ORIGINAL

nen auch in undurchsichtigen, halb-undurchsichtigen oder durchscheinenden Materialien verwendet werden, deren Oberfläche für Abbau durch ultra-violettes Licht empfindlich ist. Beispiele für solche Materialien sind : geschäumte Kunststoffe, undurchsichtige Filme und Ueberzüge, undurchsichtige Papiere, durchsichtige und undurchsichtige gefärbte Kunststoffe, fluoreszierende Pigmente, Polituren für Automobile und Möbel, Cremes und Lotionen und der gleichen, gleichgültig ob sie undurchsichtig, klar oder durchscheinend sind.

Die Verbindungen der Formel (I) sind auch besonders geeignet zum Schutz von hochmolekularen Formaldehydpolymeren. Die Einverleibung erfolgt vorzugsweise der Polymerisationsmasse vor der Ueberführung des Kunststoffes in den Endzustand. Andere Stabilisatoren, wie beispielsweise die Benzotriazole und die Benzophenone, können in dieser Weise nicht verwendet werden, weil sie Depolymerisation verursachen.

Die Verbindungen der Formel (I) können auch zusammen mit anderen Lichtschutzmitteln oder mit Stabilisatoren angewandt werden. Derartige Wirkstoffgemische haben oft eine synergistische Wirkung und schützen die behandelten Materialien gleichzeitig gegen ultra-violette Strahlung, Hitze und oxydativen Abbau.

Um einen Schutz gegen ultra-violette Strahlung zu erreichen, ist es nicht unbedingt notwendig, die neuen Verbindungen den zu schützenden Materialien einzuverleiben oder sie damit zu beschichten.

Beispielsweise kann man lichtempfindliche Nahrungsmittel wie Obst, Speiseöle und Butter schützen, indem man sie in Kunststofffolien aufbewahrt, welche Verbindungen der Formel (I) enthalten.

Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls die Materialien, welche zum Schutz gegen ultra-violette Strahlung Verbindungen der Formel (I) enthalten. Wie oben an einigen Beispielen gezeigt, kann die Einverleibung der neuen Verbindungen in die zu schützenden Materialien in irgend einer Verarbeitungsstufe nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Menge der einverleibten Schutzmittel in weiten Grenzen schwanken kann, z.B. zwischen 0,01 und 5 %, vorzugsweise zwischen 0,05 bis 1 %, bezogen auf die zu schützenden Materialien.

In den folgenden Beispielen bedeuten F Schmelzpunkt, Kp Siedepunkt, λ Wellenlänge, die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiele für Endstoffe der Formel (I)

sind in den folgenden Tabellen 2 und 3 zusammengefasst, worin in der Kollonne F der Schmelzpunkt von kristallinen, wesentlich oberhalb Raumtemperatur schmelzenden Verbindungen angegeben ist. Die übrigen sind in der Kolonne F als Oel bezeichnet. Die angegebenen Konstitutionsformeln sind durch Elementaranalyse bestätigt.

109844/2032


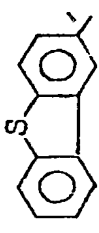
BAD ORIGINAL

Tabelle 2

Beispiele von Verbindungen der Formel (I), worin $m = 1$

Bsp. Nr.	Q	R ₁	Y	F °C	Kp °C	λ	max nm
1		CH ₃	-CN	132-134	-		320
2	do	CH ₃	-COOC ₂ H ₅	152-154	-		290
3	do	CH ₃	-COOC ₈ H ₁₇	114-117	-		300
4	do	CH ₃	-CON	195	-		291
5		CH ₃	-CN	94-96	-		325
6	do	CH ₃	-COOC ₂ H ₅	0el	0,4 210		298
7		CH ₃	-CN	0el			325
8		C ₂ H ₅	-CN	144-146			320
9	do	C ₂ H ₅	-COOC ₂ H ₅	120-122			291

Tabelle 2 (Fortsetzung 1)

Bsp. Nr.	Q	R ₁	Y	F	Kp C°	λ	max nm
10	do	C ₃ H ₇	-CN	144-146			320
11	do	C ₇ H ₁₅	-CN	0el	0,02 230		322
12		CH ₃	-CN	144-146			350
13	do	CH ₃	-COOC ₂ H ₅	193-195			330
14	do	CH ₃	-COOC ₈ H ₁₇	104-106			340
15		CH ₃	-COOCH ₂ -CH-C ₄ H ₉ C ₂ H ₅	0el	-		305
16	do	CH ₃	-COOCH ₂ -C-CH ₂ -CHCH ₃ CH ₃ CH ₃	0el	-		302
17	do	CH ₃	-COOCH ₂ -C ₆ H ₅	155-157	-		306
18	do	CH ₃	-CON ₂	171-173	-		294
19	do	C ₃ H ₇	-CN	104-106	-		345
20	do	C ₇ H ₁₅	-COOC ₂ H ₅	0el	0,001 260		322

109849/2032

BAD ORIGINAL

Tabelle 2 (Fortsetzung 2)

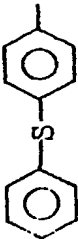

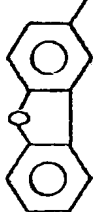
Bsp. Nr.	Q	R ₁	Y	F	Kp C°	λ max nm.
21		CH ₃	-CN	61-63	-	350
22	do	CH ₃	-COOC ₂ H ₅	0el	-	335
23	do	CH ₃	-CON 	113-115	-	318
24	do	CH ₃	-COOC ₈ H ₁₇	0el	-	335
25		-CH=CH- CH ₃	-COOCH ₂ -CH-C ₄ H ₉ C ₂ H ₅	0el	-	325

Tabelle 3

Beispiele von Verbindungen der Formel (I), worin $m = 2$

Bsp. Nr.	Q	R ₁	R ₂	Y	F C°	Kp C°	λ_{max} nm
26		CH ₃	CH ₃	-CN	281-283	-	320
27		CH ₃	CH ₃	-COOC ₈ H ₁₇	0el	-	320
28		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-CN	168-169	-	350
29	do	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-COOC ₂ H ₅	0el	-	325
30	do	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-COOC ₈ H ₁₇	0el	-	325
31	do	C ₇ H ₁₅	C ₇ H ₁₅	-CN	59-61	-	350

Beispiele für die Herstellung von Endstoffen der Formel (I)

Deren Numerierung ist die gleiche : c bei den entsprechenden Verbindungen der obigen Tabellen 2 und 3.

Beispiel 3 (obige Tabelle 2)

In einem Rührgefäß, versehen mit einem Wasserabscheider und einem Rückflusskühler, werden 105,1 Teile 3-Acetyl-dibenzofuran, 109,5 Teile Cyanessigsäure-n-octylester, 24,0 Teile Eisessig und 6,0 Teile Ammoniumacetat zusammen mit 500,0 Teilen Toluol zum Sieden erhitzt. Die Kondensation beginnt bald, was an der Trübung des aus dem Rückflusskühler zurückfliessenden Toluols durch Wassertropfen erkennbar ist. Nach 4 bis 5 Stunden lässt die Wasserabspaltung stark nach. Man gibt noch 2,0 Teile Ammoniumacetat zu und verrührt weiter unter Rückfluss, bis die Wasserabspaltung beendet ist. Die ganze Umsetzung dauert ungefähr 20 Stunden. Die hellgelbe Lösung wird gekühlt, mit Wasser neutralgewaschen und eingedampft. Der ölige Rückstand wird mit 250 Teilen Methanol verrührt und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt. Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus Alkohol kristallisiert.

Beispiel 21 (obige Tabelle 2)

In einem Rührgefäß, versehen mit einem Wasserabscheider und einem Rückflusskühler, werden 114 Teile 4-Acetyl-diphenylsulfid, 36,3 Teile Malononitril, 24 Teile Eisessig und 8 Teile Ammoniumacetat zusammen mit 500 Teilen Benzol zum Sieden erhitzt. Die Knoevenagel-Reaktion beginnt bald, was an der Trübung des aus dem Rückflusskühler zurückfliessenden Benzols durch Wassertropfen

109849/2032

BAD ORIGINAL

erkennbar ist. Das bei der Kondensation entstehende Wasser wird mit den Benzoldämpfen aus dem Reaktionsgemisch entfernt und im Wasserabscheider abgetrennt. Das kondensierte Benzol fließt immer wieder in das Reaktionsgefäß zurück. Nach 3 bis 4 Stunden lässt die Wasserabspaltung stark nach. Man gibt noch 1,5 Teile Ammoniumacetat zu und verrührt weiter unter Rückfluss bis die Wasserabspaltung beendet ist. Die ganze Umsetzung dauert ungefähr 12 Stunden. Die hellgelbe Lösung wird gekühlt, mit Wasser neutral gewaschen und eingedampft. Der Rückstand besteht aus der rohen neuen Verbindung der in Tabelle 2 (Beispiel 21) angegebenen Formel, welche durch Umkristallisieren aus Methanol in analysenreiner Form erhalten werden kann.

Beispiel 26 (obige Tabelle 3)

In einem Rührgefäß, versehen mit einem Wasserabscheider und einem Rückflusskühler, werden 10 Teile 3,6-Diacetyldibenzofuran, 6,6 Teile Malononitril, 4,8 Teile Eisessig und 0,8 Teile Ammoniumacetat zusammen mit 90 Teilen Benzol zum Sieden erhitzt. Die Knoevenagel-Reaktion beginnt bald, was an der Trübung des aus dem Rückflusskühler zurückfließenden Benzols durch Wassertropfen erkennbar ist. Das bei der Kondensation entstehende Wasser wird mit den Benzoldämpfen aus dem Reaktionsgemisch entfernt und im Wasserabscheider abgetrennt. Das kondensierte Benzol fließt immer wieder in das Reaktionsgefäß zurück. Nach 3 bis 4 Stunden lässt die Wasserabspaltung stark nach. Man gibt noch einmal 0,8 Teile Ammoniumacetat zu und verrührt weiter unter Rückfluss, bis die Wasserabspaltung beendet ist. Die ganze Umsetzung dauert un-

109849/2032

BAD ORIGINAL

gefähr 12 Stunden. Beim Abkühlen kristallisiert das rohe Umsetzungsprodukt aus. Zur Reinigung kann das Rohprodukt aus Dioxan umkristallisiert werden.

In analoger Weise kann man 3 Propionyldibenzofuran mit Molononitril (vergl. obige Tabelle 2, Beispiel 8) oder 3-Acetyldibenzothiophen mit Cyanessigsäureäthylester (vergl. obige Tabelle 2, Beispiel 13) umsetzen. In den letzten beiden Fällen scheidet sich das Reaktionsprodukt beim Abkühlen nicht aus der Reaktionsmasse aus. Zur Isolierung wird deshalb die benzolische Reaktionsmischung mit Wasser neutral gewaschen und darauf eingedampft. Zur Reinigung kann man aus Aethanol umkristallisieren.

Anwendungsbeispiele

A. Polypropylen wird in üblicher Weise bei 180° mit 0,2 % der in Beispiel 3 (Tabelle 2) beschriebenen Verbindung homogen vermischt und zu Platten von 0,3 mm Dicke gepresst. Vom gleichen Polypropylen werden auch Platten ohne vorherige Beimischung eines Zusatzstoffes hergestellt. Die Platten werden im Klimatest nach der Methode von La Rue auf ihre Lichtbeständigkeit geprüft. Die Prüfung erfolgt bei 40°, bei 75 % relativer Luftfeuchtigkeit, bei starker Lüfterneuerung, mit 16 Sunlamps und 16 Blacklamps der Firma Philips. Nach Belichtung während 250 Stunden weisen die Platten aus Polypropylen ohne Zusatzstoff Haarrisse auf und sind brüchig. Die gleichbehandelten Platten, welche die erfindungsgemäße Verbindung enthalten, sind unverändert.

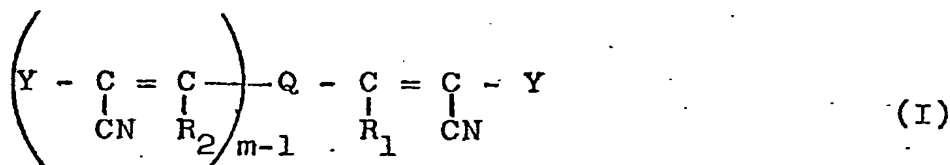
- B. Analog wie oben unter A beschrieben stellt man Platten aus Polyvinylchlorid her, welche 0,2 % der in Beispiel 12 (Tabelle 2) beschriebenen Verbindung enthalten. Nach Belichtung während 500 Stunden sind diese Platten noch unverändert, während keinen Zusatzstoff enthaltende Polyvinylchloridplatten nach dieser Behandlung braun und rissig sind.
- C. Analoge Versuche, wie oben unter A beschrieben, zeigen, dass Polypropylen gegen Zersetzung durch Licht geschützt wird, wenn es 0,2 bis 0,5 % der in den Beispielen 14 oder 22 beschriebenen Verbindungen enthält.
- D. Wenn man beim oben unter B geschilderten Versuch anstelle der in Beispiel 12 beschriebenen Verbindung diejenige von Beispiel 2 (Tabelle 2), Beispiel 21 (Tabelle 2) oder Beispiel 29 (Tabelle 3) einsetzt, erhält man ein analoges Ergebnis.
- E. Man stellt einen Holzlack dar von folgender Zusammensetzung:
- 18,00 % Celluloseacetobutyrat
 - 2,00 % Dibutylphthalat
 - 20,70 % Butylacetat
 - 33,40 % Xylol
 - 8,35 % Methylisobutylketon
 - 8,35 % Cyclohexanon
 - 9,20 % n-Butanol.

Mit diesem Lack wird gebleichtes Fournier aus Ahornholz lackiert. Bei der Belichtung tritt schnell Vergilbung ein. Wenn

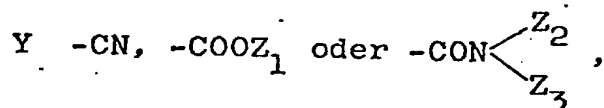
man dem Lack der obigen Zusammensetzung 0,2 % der in Beispiel 21 (Tabelle 2), 0,6 % der in Beispiel 12 (Tabelle 2) oder 0,6 % der in Beispiel 28 (Tabelle 3) beschriebenen Verbindung beimischt, wird die Vergilbung des lackierten Holzes sehr stark hinausgezögert.

Patentansprüche

1. Derivate der α -Cyanacrylsäure der Formel



worin Q den Diphenylsulfid-, den Diphenylensulfid- oder den Diphenylenoxid-Rest bedeutet, welcher, wenn m für die Zahl 1 steht, höchstens zweimal durch Halogenatome und/oder Alkyl- oder Alkoxyreste substituiert sein kann, die Reste R_1 und R_2 unabhängig voneinander einen Alkyl- oder Alkenylrest,

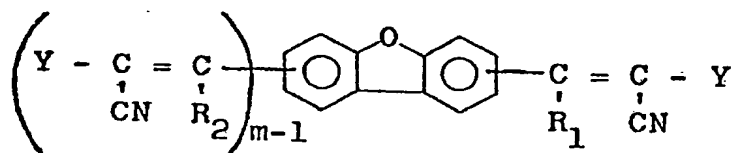


Z_1 einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest,

Z_2 und Z_3 entweder miteinander verbunden zusammen mit dem N-Atom einen heterocyclischen Ring oder unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen der für Z_1 definierten Reste bedeuten

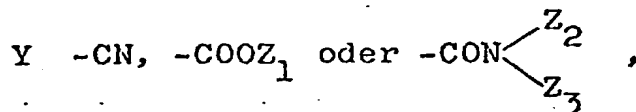
und m für die Zahl 1 oder 2 steht.

2. Derivate der α -Cyanacrylsäure der Formel



worin die Reste R_1 und R_2 unabhängig voneinander einen Alkyl-

oder Alkenylrest,

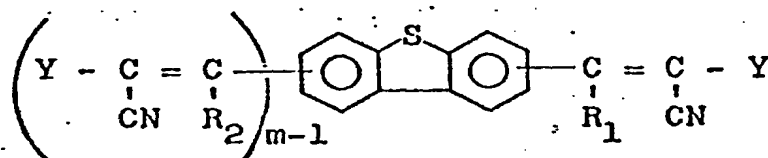


Z_1 einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest,

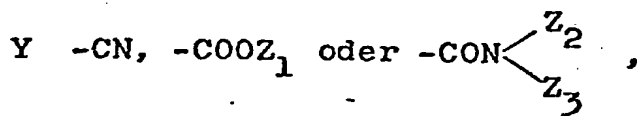
Z_2 und Z_3 entweder miteinander verbunden zusammen mit dem N-Atom einen heterocyclischen Ring oder unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen der für Z_1 definierten Rest bedeuten

und m für die Zahl 1 oder 2 steht.

3. Derivate der α -Cyanacrylsäure der Formel



worin die Reste R_1 und R_2 unabhängig voneinander einen Alkyl- oder Alkenylrest,

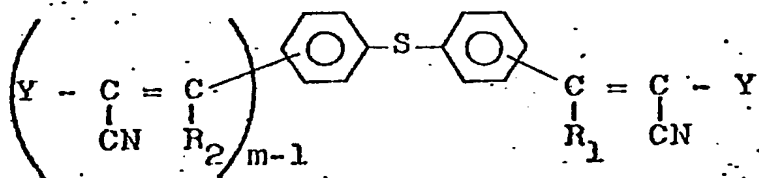


Z_1 einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest,

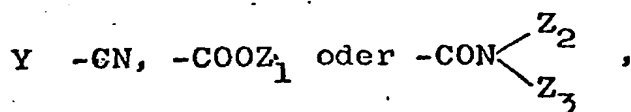
Z_2 und Z_3 entweder miteinander verbunden zusammen mit dem N-Atom einen heterocyclischen Ring oder unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen der für Z_1 definierten Rest bedeuten

und m für die Zahl 1 oder 2 steht.

4. Derivate der α -Cyanacrylsäure der Formel



worin die Reste R_1 und R_2 unabhängig voneinander einen Alkyl- oder Alkenylrest,

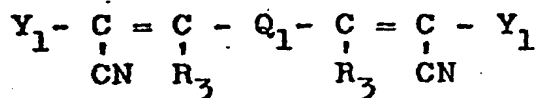


Z_1 einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest,

Z_2 und Z_3 entweder miteinander verbunden zusammen mit dem N-Atom einen heterocyclischen Ring oder unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen der für Z_1 definierten Rest bedeuten

und m für die Zahl 1 oder 2 steht.

5. Derivate der α -Cyanacrylsäure der Formel

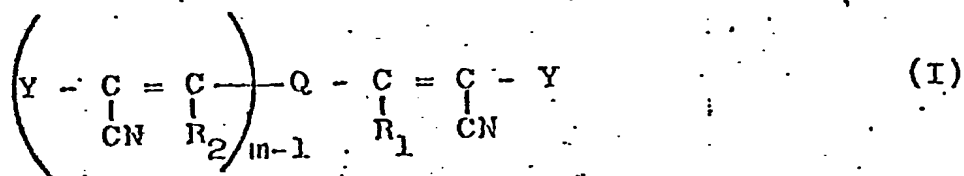


worin Q_1 den Diphenylsulfid-, den Diphenylensulfid- oder den Diphenylenoxid-Rest,

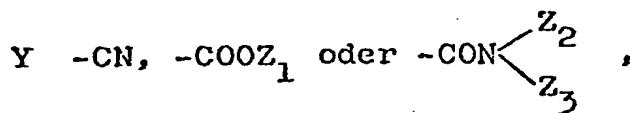
$\text{Y}_1 = -\text{CN}$ oder $-\text{COO-R}_4$ und

R_3 und R_4 unabhängig voneinander einen Alkylrest bedeuten.

6. Verfahren zur Herstellung von neuen α -Cyanoacrylsäureverbindungen der Formel



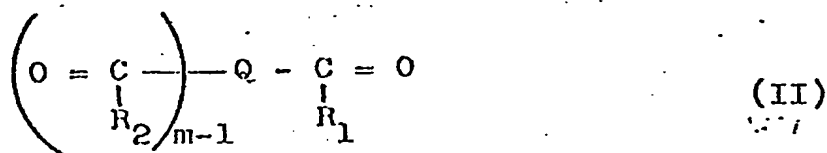
worin Q den Diphenylsulfid-, den Diphenylensulfid- oder den Diphenylenoxid-Rest bedeutet, welcher, wenn m für die Zahl 1 steht, höchstens zweimal durch Halogenatome und/oder Alkyl- oder Alkoxyreste substituiert sein kann, die Reste R_1 und R_2 unabhängig voneinander einen Alkyl- oder Alkenylrest,



Z_1 einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest,

Z_2 und Z_3 entweder miteinander verbunden zusammen mit dem N-Atom einen heterocyclischen Ring oder unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen der für Z_1 definierten Reste bedeuten

und m für die Zahl 1 oder 2 steht, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol einer Verbindung der Formel



109849/2032

BAD ORIGINAL

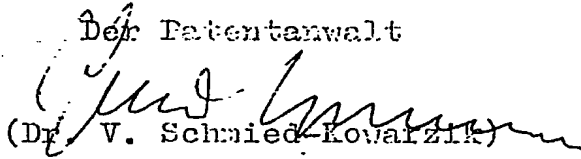
mit m Mol einer Verbindung der Formel .



unter Wasserabspaltung kondensiert.

7. Die Verwendung der in Anspruch 1 - 5 beanspruchten Verbindungen in Mengen von 0,01 bis 5% zum Stabilisieren von organischen Materialien, insbesondere von Polyolefinen oder Polyvinylchlorid.

Der Patentanwalt


(Dr. V. Schmied-Kowalzik)